

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

JPA 6-216110

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06216110 A**

(43) Date of publication of application: **05.08.94**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/306**

(21) Application number: **05021637**

(71) Applicant: **CANON INC**

(22) Date of filing: **18.01.93**

(72) Inventor: **WATANABE TAKANORI**

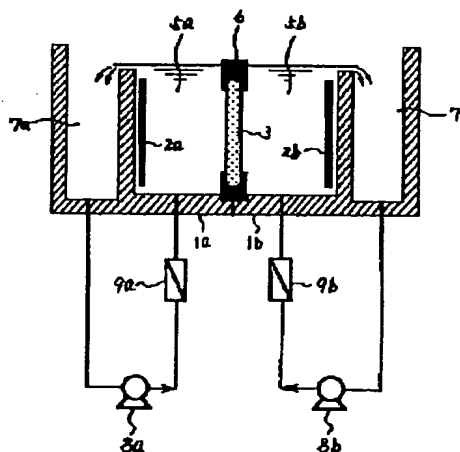
**(54) ANODE FORMATION METHOD AND DEVICE**

**(57) Abstract**

**PURPOSE:** To provide an anode formation device for reducing adhesion of particles and air bubbles onto the surface of a silicon wafer.

**CONSTITUTION:** In the device of a silicon wafer 3 which is laid out so that electrolyte liquid solutions 5a and 5b are electrically isolated between formation baths 1a and 1b. voltage is applied between electrodes 2a and 2b, at the same time the electrolyte liquid solutions 5a and 5b are supplied into the formation baths 1a and 1b by pumps 8a and 8b, and the liquid solutions 5a and 5b are overflowed from the upper part of the formation baths 1a and 1b for performing reaction.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-216110

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 5 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H01L 21/306

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L 9278-4M

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-21637

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 1 月 18 日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

(72) 発明者 渡邊 高典

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

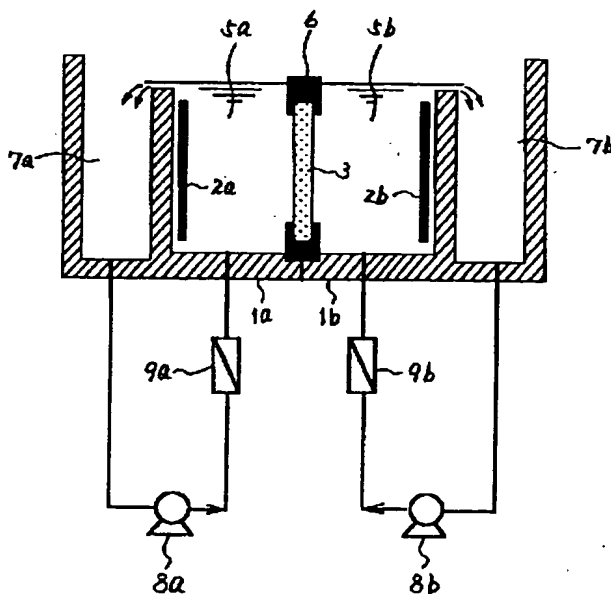
(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 陽極化成方法及び陽極化成装置

(57) 【要約】

【目的】 シリコンウェハ表面へのパーティクルや気泡の付着を低減する陽極化成装置を提供する。

【構成】 化成槽 1 a, 1 b 間に電解質溶液 5 a, 5 b が電氣的に分離されるようにして配置されたシリコンウェハ 3 の陽極化成を行う装置であって、電極 2 a, 2 b 間に電圧を印加すると共に、ポンプ 8 a, 8 b により電解質溶液を化成槽内に供給し、化成槽上部より該溶液をオーバーフローさせながら反応を行う装置。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質溶液中に被処理基板と対電極を配置し、該電極間に電圧を印加して陽極化成反応を行なう方法において、

電解質溶液を供給しながら、該溶液をオーバーフローさせて行なうことを特徴とする陽極化成方法。

【請求項2】 前記被処理基板が、鉛直方向に配置されていることを特徴とする請求項1記載の陽極化成方法。

【請求項3】 前記電解質溶液の供給による液流が、前記被処理基板の被処理面に沿った流れであることを特徴とする請求項1又は2記載の陽極化成方法。

【請求項4】 請求項1～3いずれかに記載の陽極化成方法を実施する装置であって、前記電解質溶液の液面を前記被処理基板の最上部以上の高さに保持できる化成槽と、電解質溶液の供給手段を具備する陽極化成装置。

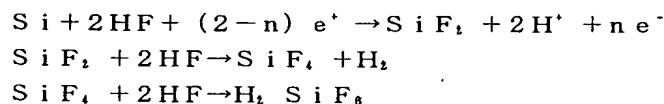
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

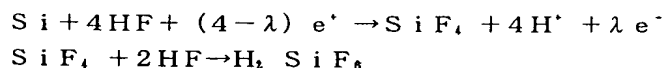
【産業上の利用分野】本発明は、マイクロ・マシニング技術の分野等で利用される結晶シリコン層の陽極化成処理方法及び装置に関し、特に多孔質シリコンの製造に用いられる陽極化成方法及び装置に関するものである。

【0002】尚、本発明で述べる多孔質シリコンとは、単結晶構造を保有するとともに、その内部に多数の細孔を有する構造を特徴とする結晶シリコンを意味する。

【0003】また、本発明において結晶シリコン基板と表現する場合は、半導体産業分野において利用される細



又は、



ここで、 $\text{e}^+$  及び、 $\text{e}^-$  はそれぞれ、正孔と電子を表している。また、 $n$  及び $\lambda$  はそれぞれSi 1原子が溶解するために必要な正孔の数であり、 $n > 2$  又は、 $\lambda > 4$  なる条件が満たされた場合に多孔質Siが形成されるとしている。

【0009】単結晶シリコンを陽極化成によって多孔質化する具体的な条件の一例を以下に示す。尚、陽極化成によって形成する多孔質シリコンの出発材料は、単結晶シリコンに限定されるものではなく、他の結晶構造のシリコンでも可能である。

## 【0010】

印加電圧： 2.6 (V)

電流密度： 30 ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

陽極化成溶液： HF :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = 1 : 1

時間： 2.4 (時間)

多孔質Siの厚み： 300 ( $\mu\text{m}$ )

Porosity： 56 (%)

孔を有しない単結晶シリコンウェハを意味する。

## 【0004】

【従来の技術】多孔質シリコンの形成は、ウィラー (A. Uhler) 及びターナー (D. R. Turner) により、フッ化水素酸 (以降、HFと略記する。) 水溶液中において正電位にバイアスされた単結晶シリコンの電解研磨の研究過程において発見された。

【0005】その後、多孔質シリコンの反応性に富む性質を利用して、シリコン集積回路製造工程において、厚い絶縁物の形成が必要な素子間分離工程に応用する検討がなされ、多孔質シリコン酸化膜によるICの完全分離技術であるFIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) や、多孔質シリコン基板上に成長させたシリコン・エピタキシャル層を酸化膜を介して非晶質基板上や単結晶シリコンウェハ基板上に貼付けるシリコン直接接合技術などへの応用技術が開発されるに至った。

【0006】単結晶シリコンの密度は  $2.33 \text{ g/cm}^3$  であるが、多孔質シリコン基体の密度はHF溶液濃度を20～50重量%に変化させることで、 $0.6 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$  に変化させることができる。

【0007】陽極化成においては、HF溶液中のSiの陽極反応には正孔が必要であり、その反応は、次のように示される。

## 【0008】

尚、一般に前記陽極化成溶液 (電解質溶液) にはアルコールが混合されて使用される場合が多い。これは、反応により発生した水素ガスが表面に付着してフッ化水素酸の表面への供給を妨げて反応を阻害することを防ぐように作用する。

【0011】このようにして形成される多孔質層は、その内部に大量の空隙が形成されているため、密度が半分以上に減少する。その結果、体積に比べて表面積が飛躍的に増大するため、その化学エッチング速度は、通常の単結晶層のエッチング速度に比べて著しく増速される。また、上記多孔質層は、結晶性を損うことがないことから、多孔質シリコン上へのエピタキシャル成長が可能である。

【0012】従来、多孔質シリコンは、図9に示されるような陽極化成装置を用いて形成された。

【0013】このような陽極化成装置は、図に示されるように、シリコンウェハ3を挟んで耐HF性のテフロン製化成槽1a及び1bを有しており、各化成槽には白金

電極2 a及び2 bが配置してある。また、化成槽1 a及び2 a内にはシリコンウェハ3をエッチングする為の純水で希釈されたHF水溶液からなる電解質溶液5 a及び5 bが満たされており、シリコンウェハ3より各化成槽内の電解質溶液は電氣的に分離された構造となっている。

【0014】上記装置において、外部直流電源（図示せず）により、白金電極2 aを陰極に、また白金電極2 bを陽極にすることで、化成槽1 a内のHF水溶液5 aにおいてフッ素イオン（ $F^-$ ）が発生する。フッ素イオンはシリコンウェハ3の陰極側表面（化成槽1 a側の表面）でシリコン原子と反応し、四フッ化シリコン（ $SiF_4$ ）と水素（ $H_2$ ）を化成することで、シリコンウェハ3を溶解して細孔を形成する。上記多孔質化の際、多孔質面にパーティクルが吸着するのを防止するために、各化成槽において、電解質溶液の流入・流出をさせている。このパーティクルとしては、エッチングされるSiの微粒子、テフロン製化成槽や白金電極中の不純物の析出によるもの、溶液供給系や作業からの混入物等が考えられる。

【0015】また、上記装置においては、特に上記細孔を形成するシリコンウェハ3の陰極側表面への流入を均一化するために化成槽1 a内に整流板4が設けられている。

【0016】先述したような、単結晶シリコンでは得られない特質を有する多孔質シリコンの形成は、その製造方法に大きく依存するため、上記装置を用いた場合においても、HF水溶液の濃度、電流密度、反応温度、反応電流の電気力線、被処理基板の不純物濃度、化成速度などが最適化されることが必要である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来装置において、上記の諸条件を最適に制御した場合においても、多孔質面へのパーティクルの付着や気泡の付着を防止するのは困難である。即ち、電解質溶液中に溶解、混入した種々のパーティクルは、電解質溶液の流出によりある程度は化成槽外に排出されるが、化成槽内での溶液の循環中に多孔質面に付着するものもある。また、エッチング反応により発生した水素ガスによる気泡は、電解質溶液中のアルコールの作用により多孔質面から分離されるが、この気泡も完全には化成槽外へ排出されず再付着するものもある。このような多孔質面へのパーティクルや気泡の付着は、エッチング反応を阻害すると共に、エッチングの不均一化を招き、その後に積層するエピタキシャル層の欠陥の原因となっていた。

【0018】従って、本発明の目的とするところは、上記パーティクルや気泡の多孔質面への付着を防止して陽極化成反応を行なう方法及び装置を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成するために成された本発明は、電解質溶液中に被処理基板と対電極を配置し、該電極間に電圧を印加して陽極化成反応を行なう方法において、電解質溶液を供給しながら、該溶液をオーバーフローさせて行なうことを特徴とする陽極化成方法であり、更には、上記の陽極化成方法を実施する装置であって、前記電解質溶液の液面を前記被処理基板の最上部以上の高さに保持できる化成槽と、電解質溶液の供給手段を具備する陽極化成装置である。

【0020】本発明によれば、シリコンウェハ等の被処理基板から分離された気泡は、電解質溶液のオーバーフローにより完全に反応系外へ排出することができると共に、電解質溶液中に浮遊しているパーティクルも効率良く排出することができる。

【0021】本発明の好ましい実施態様として、被処理基板が鉛直方向に配置される。これにより、電解質溶液中のパーティクルの浮遊落下による被処理基板上への付着を防止できる。

【0022】また、電解質溶液の供給による液流を、被処理基板の被処理面（多孔質化する面）に沿った流れとすることにより、パーティクルや気泡の被処理面への付着防止を、より一層、効率良く行なうことができると共に、一度付着したパーティクルや気泡を分離するように作用するため好ましい。

【0023】更に、前記電解質溶液としてシリコン溶解性溶液、好ましくは純水で希釈されたフッ化水素酸及びアルコールから成るフッ化水素酸混合液を使用し、前記電極として前記シリコン溶解性溶液に対して耐蝕性を有する金属材料、好ましくは白金を使用するものである。

【0024】また、前記化成槽として前記シリコン溶解性溶液に対して耐蝕性を有する材料、好ましくは四フッ化エチレン樹脂（商品名：テフロン）を使用するものである。

【0025】また、前記電解質溶液の供給手段としては、薬液タンクから配管系を通してグラビティーフローさせるものや、ポンプ系を通して供給するなどが考えられるが特に限定されるものではない。

【0026】次に、本発明の具体的な実施態様について図面を用いて説明する。

【0027】図1～8は本発明の陽極化成装置の構成例を概略的に示す縦断面図である。これらの図において、1、1 a、1 bは電解質溶液の液面を被処理基板の最上部以上の高さに保ち得る化成槽、2 a、2 bは白金電極、3は被処理基板であるところのシリコンウェハ、4は液流を均一化するための整流板、5、5 a、5 bは電解質溶液であるところのHF水溶液、6はテフロン製のウェハホルダー、7、7 a、7 bはオーバーフロー液を収用するオーバーフロー槽、8、8 a、8 bは供給手段であるところのポンプ、9、9 a、9 bはポンプ8、8 a、8 bにより溶液を循環供給する際に溶液中のパーテ

イクルを捕獲するためのフィルター、10a、10bは溶液をグラビティフローにより供給する際に溶液を貯えている薬液タンク、11a、11bは回収タンクである。

【0028】これらの装置について以下に簡単に説明する。

【0029】図1の装置は、図9に示した従来装置と同様に被処理基板3を化成槽内に水平に配置したものであり、各化成槽内の電解質溶液はポンプにより循環される。被処理基板の被処理面側の化成槽1a内の電解質溶液は、化成槽1a上部壁よりオーバーフローしオーバーフロー槽7a、7bに流出する。化成槽1aの周囲に形成されているオーバーフロー槽7a、7bは連結された構造となっており、これに流出したオーバーフロー液はポンプ8aにより化成槽1aへ循環される。この時、電解質溶液中の気泡は液面上部より排出されると共に、パーティクルはオーバーフローによりオーバーフロー槽に効率良く排出され、循環系の配管中に挿入されているフィルター9aにより除去される。図1では槽への電解質溶液注入口は1ヶ所しか記述していないが、複数ヶ所設けても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0030】図2～図8の装置では、被処理基板3は化成槽内に鉛直方向に配置されている。

【0031】図2と図3の装置は電解質溶液の供給手段が異なる以外は同様の構成を有する。即ち、図2の装置においてはポンプにより電解質溶液を化成槽内へ供給すると共に、オーバーフロー液を回収し循環させるものであり、図3の装置においては薬液タンクより電解質溶液をグラビティフローにより化成槽内へ供給すると共に、オーバーフロー液を回収タンクに回収するものである。このことにより、図3の装置においては、フィルタで捕獲できない金属イオンのウェハ付着を低減することができる。

【0032】図4と図5の装置は、電解質溶液の供給用配管を被処理基板の表面近くまで引き回し、供給液の液流により被処理基板表面に付着している気泡やパーティクルを効果的に分離できる構成となっている。図4の装置においては供給用配管が電極を貫通しており、供給配管の存在の影響によるウェハ表面での電界不均一を最少にすることができる。図5の装置においては化成槽上部から電解質溶液中に引き回しており、装置の単純化を図ることができる。これらの装置において、上記供給用配管は化成槽同様、テフロン製のものが好ましい。また、供給手段については図示していないが、図2又は図3の装置で示した様な構成とすることができる。

【0033】図6の装置はオーバーフロー槽を設けず、被処理基板3の被処理面側の化成槽1a内に供給された電解質溶液は、被処理基板ホルダー6の上部からオーバーフローして化成槽1b内に流出する。化成槽1b内の溶液はポンプ8により循環され、化成槽1a内に供給さ

れる。

【0034】図7の装置は化成槽が分離されておらず、被処理基板3が直接、電極2bに導通されている。また、電極2bは絶縁性の電極ホルダー12により電解質溶液5と絶縁されている。

【0035】図8の装置は、化成槽1a、1b内を左右に区切る整流板4a、4bを有し、各白金電極2a、2b側がいわば密閉悪化しており、供給された電解質溶液が整流板4a、4bを介して被処理基板3に向かって押し流されるものとなっており、処理の均一が得やすくなっている。

【0036】図6、図7に示した装置において、供給手段はポンプを用いずに図3に示したような構成とすることもできる。

【0037】本発明によれば気泡や液面付近に浮遊しやすいパーティクルが浮いてくる方向に薬液を循環するため、ウェハの面付着を防止して効率的にパーティクル気泡の影響を除去することができる。

【0038】本発明の構成は上記実施態様例に限定されるものではなく、化成槽が電解質溶液の液面を被処理基板を完全に浸漬できる構成であって、電解質溶液を供給手段により供給することにより、溶液を化成槽外へオーバーフローさせることができる構成であれば良い。また、化成槽が分離された構成のものであっては、被処理基板の被処理面と反対側の化成槽内の電解質溶液の供給手段は必ずしも設ける必要はなく、さらに、反対側の電解質溶液は被処理面側の溶液とは組成の異なるものであることも可能である。

【0039】

【実施例】次に、本発明の実施例について具体的に説明する。

【0040】実施例1

本実施例では図1に示した装置を用いて陽極化成反応を行った。

【0041】図中、1a、1bは四フッ化エチレン樹脂（商品名：テフロン）製の化成槽（容量：各3リットル）、2a、2bは図示しない外部直流電源により電圧を印加した白金電極板、3は抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ の（100）面P型結晶シリコンを直径5インチ、厚さ0.4mmに加工したシリコンウェハ、4及び6はテフロン製の整流板及びウェハホルダー、5a、5bはフッ酸混合液からなる電解質溶液である。

【0042】本実施例では電解質溶液として25wt%（重量パーセント）の純水希釈フッ化水素酸、純水、エタノールを1:1:1の割合で混合したフッ酸混合液を用い、白金電極2aを陰極に、白金電極2bを陽極として不図示の直流定電流電源から $80\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で電流を流しながら、ポンプ8a及び8bにより化成槽1a及び1b内に1リットル/minの流量速度で上記の電解質溶液を循環させた。電流を流すと同時に化

成反応が開始し、被処理基板 3 の負極性表面側から細孔の形成が進行した。

【0043】上記反応を 10 分間行った後、シリコンウェハに付着したパーティクルをウェハパーティクル検査装置により観察したところ、粒径が 0.2  $\mu\text{m}$  以上のパーティクルの数は 5 ~ 30 個であった。

【0044】また、純水希釈フッ化水素酸とエタノールとの重量比を変えて行った実験では、純水希釈フッ化水素酸が 4.5 重量% 以下の場合にはシリコンウェハへの気泡の付着はなかった。

【0045】更に、上記反応により発生した気泡はシリコンウェハから分離した後、効率良く化成槽 1 a 外へ排出され再付着することがなかった。

#### 【0046】実施例 2

本実施例では図 2 に示した装置を用いて陽極化成反応を行った。各部材の材料や電解質溶液の組成は実施例 1 と全く同一である。

【0047】本実施例においても実施例 1 と同様にして 10 分間、反応を行った後、シリコンウェハに付着したパーティクルを観察したところ、粒径が 0.2  $\mu\text{m}$  以上のパーティクル数は 3 ~ 25 個であった。

【0048】また、純水希釈フッ化水素酸とエタノールとの重量比を変えて行った実験では、純水希釈フッ化水素酸が 4.9 重量% 以下の場合にはシリコンウェハへの気泡の付着はなかった。

【0049】更に、実施例 1 と同様、シリコンウェハへの気泡の再付着は見られなかった。

#### 【0050】比較例

図 9 に示した従来装置を用いて陽極化成反応を行った。各部材の材料や電解質溶液の組成は実施例 1、2 と全く同一である。

【0051】実施例 1、2 と同様にして 10 分間、反応を行った後、シリコンウェハに付着したパーティクルを観察したところ、粒径が 0.2  $\mu\text{m}$  以上のパーティクル数は 25 ~ 100 個であった。

【0052】また、純水希釈フッ化水素酸とエタノールとの重量比を変えて行った実験では、純水希釈フッ化水素酸が 4.0 重量% 以下の場合においてシリコンウェハへの気泡の付着はなかった。しかし、シリコンウェハから分離された気泡の一部が再付着するのが観察された。

【0053】以上述べた実施例 1、2 及び比較例から判るように、本発明によれば従来に比べ、被処理基板へのパーティクルの付着を低減できると共に、気泡が完全に

化成槽外へ排出され再付着することがない。

#### 【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電解質溶液を供給しながら該溶液をオーバーフローさせることにより、被処理基板の多孔質面へのパーティクルや気泡の付着を低減できるため、より均一なエッチングが可能となる。

【0055】また、本発明により得られる多孔質シリコンにエピタキシャル層を積層した場合には、その結晶欠陥の発生が低減されるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で用いた本発明の陽極化成装置の構成を示す概略縦断面図である。

【図 2】実施例 2 で用いた本発明の陽極化成装置の構成を示す概略縦断面図である。

【図 3】本発明の陽極化成装置の一実施態様例を示す概略縦断面図である。

【図 4】本発明の陽極化成装置の一実施態様例を示す概略縦断面図である。

【図 5】本発明の陽極化成装置の一実施態様例を示す概略縦断面図である。

【図 6】本発明の陽極化成装置の一実施態様例を示す概略縦断面図である。

【図 7】本発明の陽極化成装置の一実施態様例を示す概略縦断面図である。

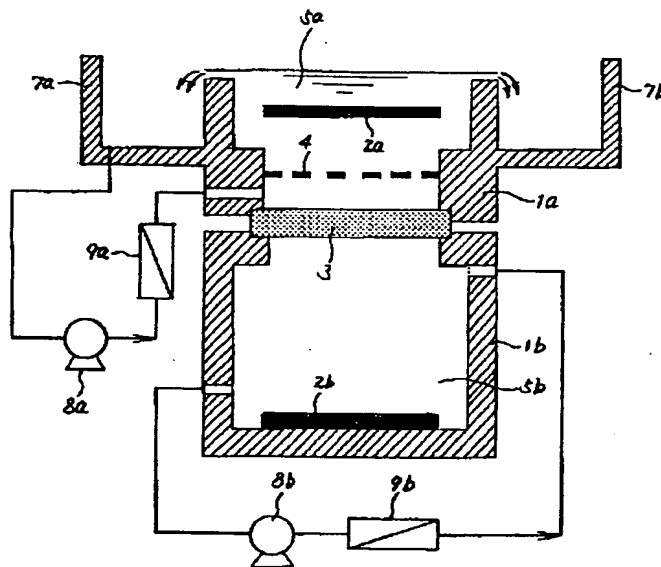
【図 8】本発明の陽極化成装置の一実施態様例を示す概略縦断面図である。

【図 9】比較例で用いた従来の陽極化成装置の構成を示す概略縦断面図である。

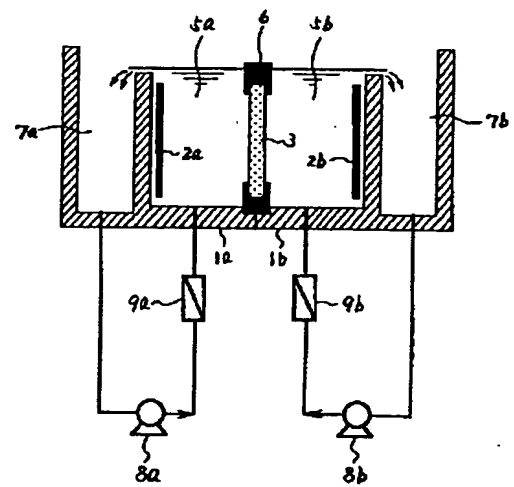
#### 【符号の説明】

- 1, 1 a, 1 b 化成槽
- 2 a, 2 b 白金電極
- 3 被処理基板 (シリコンウェハ)
- 4 整流板
- 5, 5 a, 5 b 電解質溶液
- 6 被処理基板ホルダー
- 7, 7 a, 7 b オーバーフロー槽
- 8, 8 a, 8 b ポンプ
- 9, 9 a, 9 b フィルター
- 10 a, 10 b 薬液タンク
- 11 a, 11 b 回収タンク
- 12 電極ホルダー

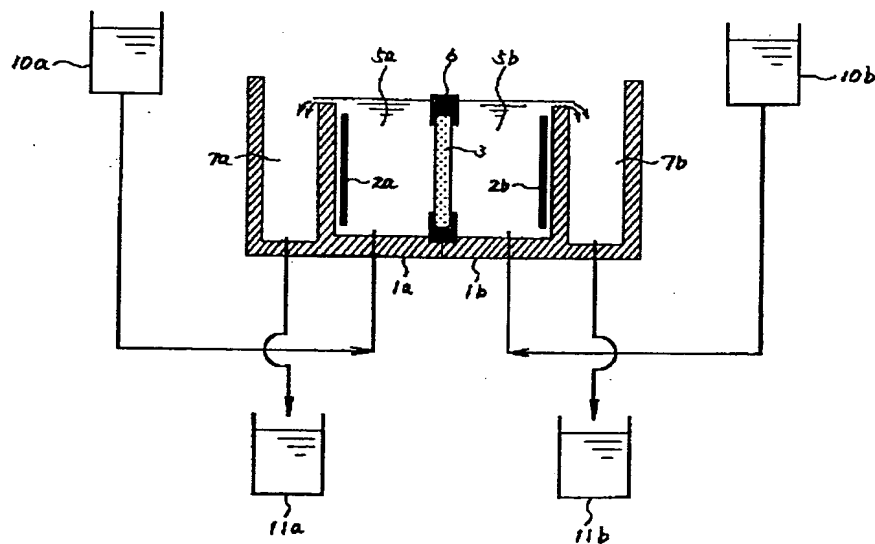
【図1】



【図2】



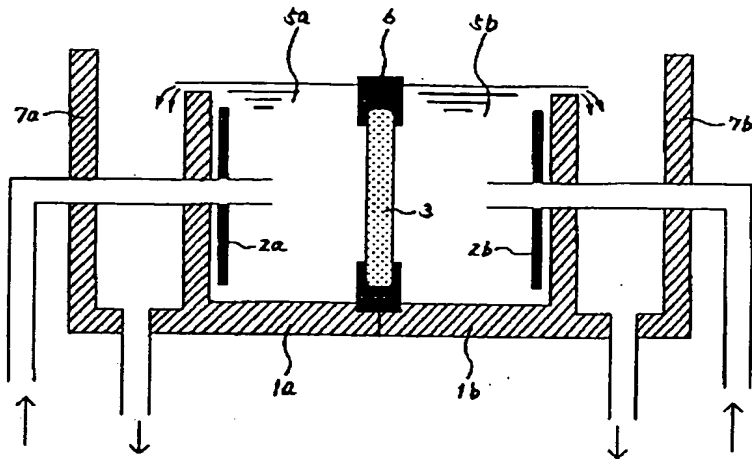
【図3】



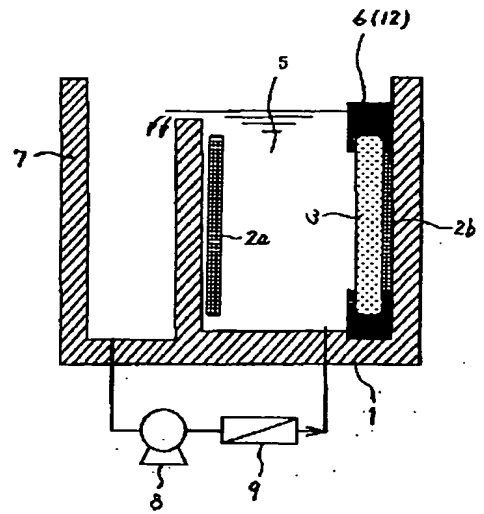
BEST AVAILABLE COPY



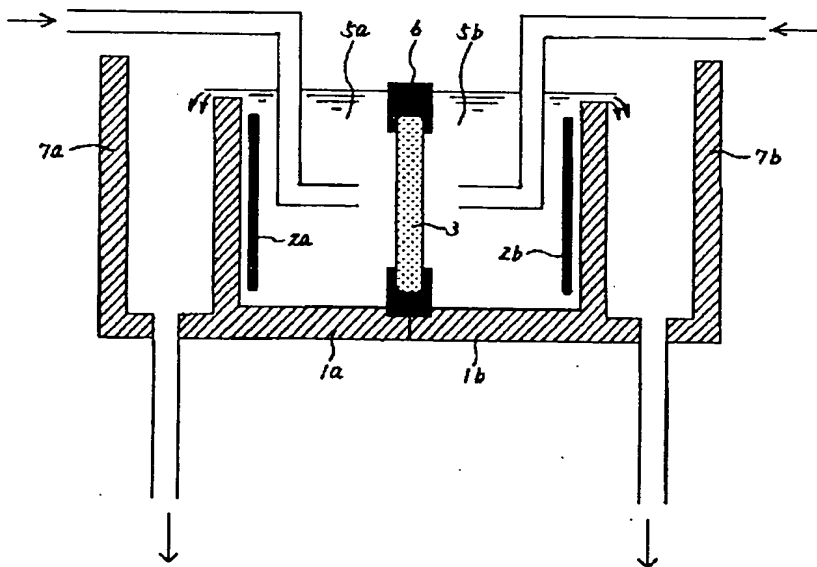
【図4】



【図7】

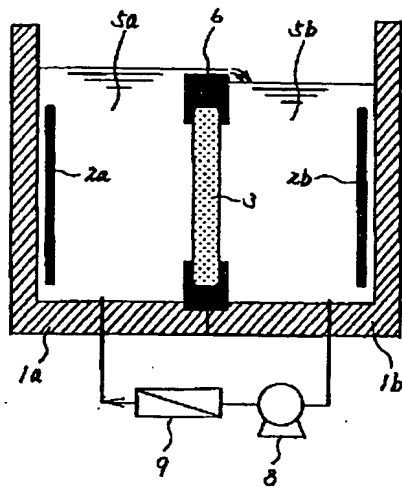


【図5】

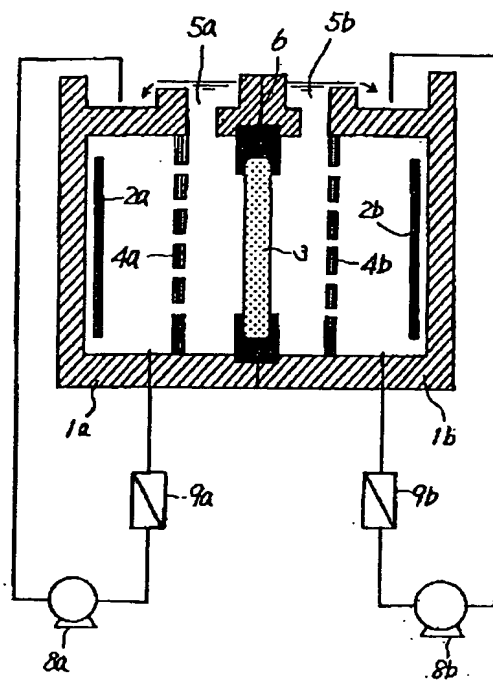


BEST AVAILABLE COPY

【図 6】

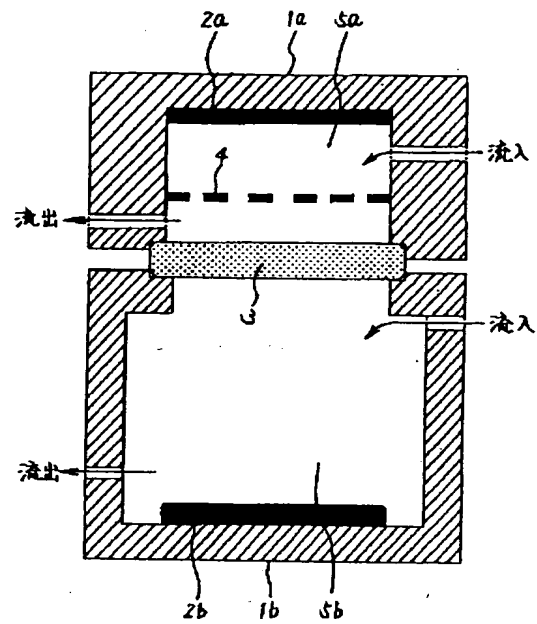


【图8】



BEST AVAILABLE COPY

【図9】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**